

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Reference (13)

(11)Publication number : 2002-273233

(43)Date of publication of application : 24.09.2002

(51)Int.Cl.

B01J 31/38
B01J 35/02
C08J 5/00
C08K 9/06
C08L 83/04
C08L101/00
C09D 7/12
C09D183/04
C09D201/00

(21)Application number : 2001-369181

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 03.12.2001

(72)Inventor : NAKABAYASHI AKIRA
OTA KAZUYA

(30)Priority

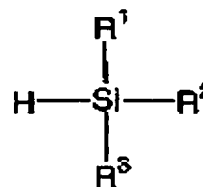
Priority number : 2000368917 Priority date : 04.12.2000 Priority country : JP

(54) MODIFIED PHOTOCATALYST AND PHOTOCATALYTIC COMPOSITION USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocatalytic material from which a functional composite or body, whose surface exhibits performance to control water-wettability (hydrophilicity or hydrophobicity) and/or photocatalyst activity by irradiating the functional composite or body with light over a long period of time, can be obtained.

SOLUTION: This modified photocatalyst is obtained by modifying a photocatalyst with a compound having the Si-H group shown by formula (1) (wherein R¹, R² and R³ are each a 1-30C straight chain or branched alkyl or alkenyl group, a 5-20C cycloalkyl group, a 1-20C unsubstituted or substituted alkyl or alkoxy group, a 6-20C aryl group substituted with a halogen atom or the siloxy group shown by -O-(R⁴R⁴SiO)_a-SiR⁴R⁴R⁴R⁴). This photocatalytic composition comprises the modified photocatalyst and a resin.



... (1)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-273233

(P2002-273233A)

(43) 公開日 平成14年9月24日 (2002.9.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード ⁷ (参考)
B 0 1 J 31/38 35/02		B 0 1 J 31/38 35/02	M 4 F 0 7 1 H 4 G 0 6 9 J 4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/00 C 0 8 K 9/06	C F H	C 0 8 J 5/00 C 0 8 K 9/06	C F H 4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-369181 (P2001-369181)

(22) 出願日 平成13年12月3日 (2001.12.3)

(31) 優先権主張番号 特願2000-368917 (P2000-368917)

(32) 優先日 平成12年12月4日 (2000.12.4)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 中林 亮

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

(72) 発明者 太田 一也

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性光触媒、それを用いた光触媒組成物

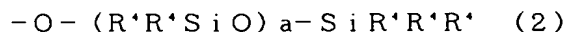
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 光照射により長期にわたり、その表面が水の濡れ性（親水性、疎水性）の制御能及び／又は光触媒活性を発現する機能性複合体や成形体を得ることができる光触媒材料を提供する。

【解決手段】 光触媒が、式（1）で表される Si-H 基含有化合物で変性処理されてなる変性光触媒。及び、該変性光触媒と樹脂とからなる光触媒組成物。



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が 1～30 個のアルキル基又はアルケニル基、炭素数 5～20 のシクロアルキル基、置換されていないか或いは炭素数 1～20 のアルキル基又はアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数 6～20 のアリール基、もしくは式（2）で表されるシロキシ基である。）

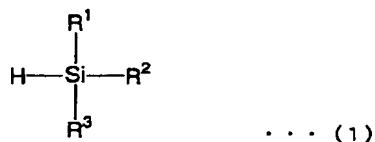


1

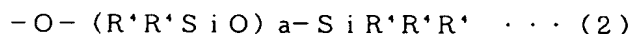
【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒が、式(1)で表されるSi-H基含有化合物で変性処理されてなる変性光触媒。

【化1】



*



(式中、R'はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6～20のアリール基から選ばれた1種もしくは2種以上からなる炭化水素基を表す。また、aは0以上の整数であり、 $0 \leq a \leq 1000$ である。))

【請求項2】 光触媒が、数平均粒子径200nm以下の光触媒ゾルであることを特徴とする請求項1記載の変性光触媒。

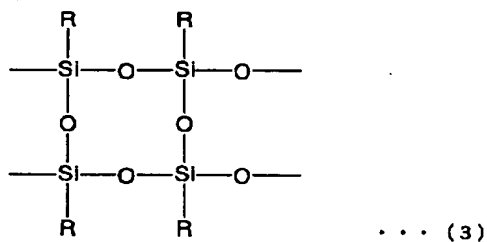
【請求項3】 光触媒が、酸化チタンであることを特徴とする請求項1または2に記載の変性光触媒。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載の変性光触媒と樹脂とからなる光触媒組成物。

【請求項5】 樹脂がシリコン系樹脂であることを特徴とする請求項4記載の光触媒組成物。

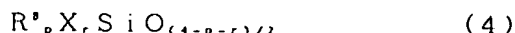
【請求項6】 シリコン系樹脂が、一般式(3)で表されるラダー構造を含むことを特徴とする請求項5記載の光触媒組成物。

【化2】



(Rは、それぞれ独立に水素原子あるいは炭素数1～20の一価の有機基を表す。)

【請求項7】 シリコン系樹脂が、平均組成式(4)で表されるフェニルシリコン化合物を含むことを特徴とする請求項5または6記載の光触媒組成物。

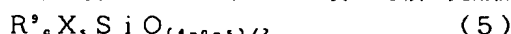


(式中、R^pはフェニル基を表し、Xは、水素原子、水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を表し、 $0 < p < 4$ 、 $0 < r < 4$ 、及び $0 < (p+r) < 4$ である。)

2

* (式中、R¹、R²、R³はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルケニル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、置換されていないか或いは炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6～20のアリール基、もしくは式(2)で表されるシロキシ基である。

【請求項8】 シリコン系樹脂が、平均組成式(5)で表されるアルキルシリコン化合物を含むことを特徴とする請求項5～7のいずれか一項に記載の光触媒組成物。

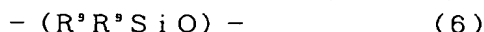


(式中、R^qは直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基を表し、

Xは、水素原子、水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を表し、 $0 < q < 4$ 、 $0 < s < 4$ 、及び $0 < (q+s) < 4$ である。)

【請求項9】 シリコン系樹脂が、平均組成式(4)で表されるフェニルシリコン化合物と平均組成式(5)で表されるアルキルシリコン化合物を混合物として含むことを特徴とする請求項8記載の光触媒組成物。

【請求項10】 平均組成式(5)で表されるアルキルシリコン化合物が、式(6)で表されるモノオキシジオルガノシラン単位と式(7)で表されるジオキシオルガノシラン単位の両方を有する構造であることを特徴とする請求項7～9のいずれか一項に記載の光触媒組成物。



【化3】



(式中、R^rは直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基を表す。)

【請求項11】 請求項4～10のいずれか一項に記載の光触媒組成物であって、自己傾斜性を有することを特徴とする光触媒組成物。

【請求項12】 請求項4～11のいずれか一項に記載の光触媒組成物であって、該光触媒組成物が基材上に塗布成膜されると、変性光触媒が外気と接する皮膜表面側に向かって多くなるような膜厚方向に濃度勾配を有した傾斜組成皮膜を自律的に形成することを特徴とする光触媒組成物。

【請求項13】 請求項4～11のいずれか一項に記載の光触媒組成物であって、該光触媒組成物から成形体を

形成する際、その形成過程において変性光触媒が成形体の内部から表面側に向かって多くなるような濃度勾配を有する構造を自律的に形成することを特徴とする光触媒組成物。

【請求項14】 請求項4～12のいずれか一項に記載の光触媒組成物を含む皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体。

【請求項15】 請求項12の光触媒組成物を含む皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体であって、該皮膜が変性光触媒の膜厚方向の分布について異方性を有することを特徴とする機能性複合体。

【請求項16】 請求項4～11、13のいずれか一項に記載の光触媒組成物から形成された成形体。

【請求項17】 請求項13に記載の光触媒組成物から形成された成形体であって、変性光触媒の内部から表面への分布について異方性を有することを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光エネルギーによって物質の分解作用や表面の親水化作用を示すことから、環境浄化や防汚、防曇等の分野へ応用が知られている酸化チタンに代表される光触媒の部材表面への固定化技術に関する。具体的には、光触媒の部材表面への固定化が容易に行える変性光触媒およびそれを用いた光触媒組成物に関し、さらにその光触媒等を固定化した光触媒活性及び／又は水の濡れ性（親水性、疎水性）の制御能を有する部材に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化チタンに代表される光触媒は光エネルギーによって物質の分解作用や表面の親水化作用を示すことが知られている。この光触媒を環境浄化や防汚、防曇等の分野へ応用させる場合、光触媒の固定化技術が非常に重要な役割を担う。光触媒の固定化技術の有用な手段として、基材への光触媒のコーティングが注目されている。ここで、コーティングによる光触媒の固定化技術に求められる最低限の条件として以下の項目が挙げられる。

（イ）光触媒活性を損なわずに強固に固定化。

（ロ）光触媒作用で基材及びコーティング自体が劣化しない安定性。

さらに、固定化する基材の適応範囲を広げるための好ましい条件として以下の項目が挙げられる。

（ハ）固定化条件が穏和である（室温～150℃程度）。

（ニ）コーティング膜は透明性に優れ、耐久性、耐汚染性、硬度等に優れた皮膜を形成。

【0003】ところで、酸化チタンに代表される光触媒のコーティングによる固定化技術については種々の提案がなされている。例えば、光触媒をスパッタリング法や

ゾル・ゲル法で基材にコーティングする方法として特開昭60-044053号公報ではスパッタリング法により薄膜状の光触媒を基材に担持する方法、特開昭60-118236号公報では有機チタネートを塗布した後、焼成する方法が提案されている。しかし、これらの方法は、基材上での光触媒粒子の生成、結晶化のために高温での焼成が必要であり、大面積の固定化ができていないという欠点がある。

【0004】また、光触媒粒子の生成、結晶化の過程を必要としない光触媒ゾルを使用する方法として、例えば特開平6-278241号公報では水中に解膠させた酸化チタンゾルを基材にコーティングする方法が提案されている。この方法においても酸化チタンゾルに穏和な条件下での成膜性がないため高温での焼成が必要であり、生成する被膜は脆く、容易に破壊されて触媒効果を失う欠点があった。

【0005】さらに、樹脂塗料中に光触媒を混合し、この樹脂塗料を基材にコーティングする方法も提案されている。例えば、特開平7-171408号公報、特開平9-100437号公報、特開平9-227831号公報、特開平9-59041号公報、特開平9-188850号公報、特開平9-227829号公報ではフッ素樹脂やシリコン樹脂等の難分解性物質を光触媒と混合する樹脂塗料として使用する方法が提案されている。しかし、これらの方法では、十分な光触媒活性や親水化能力を発現させるためには樹脂塗料の使用量を少なくする必要があり、この場合には耐候性、硬度、密着性、耐屈曲性、耐衝撃性、耐摩耗性等において良好な塗膜物性を有する被膜を得る事ができない。（逆に、良好な塗膜物性を発現するために樹脂塗料の使用量を多くすると、光触媒が樹脂塗料中に埋没し十分な光触媒活性や親水化能力を示さない。）

すなわち、光触媒のコーティングによる固定化技術において上記（イ）～（ニ）の固定化技術に求められる条件を全て満足する技術は未だ開発されていない。

【0006】

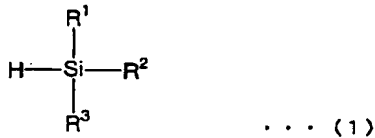
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、穏和な条件で透明性や耐久性等に優れた皮膜や成形体を形成することができる光触媒材料を提供することである。また、光照射により長期にわたり、その表面が水の濡れ性（親水性、疎水性）の制御能及び／又は光触媒活性を発現する機能性複合体や成形体を得ることができる光触媒材料を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち、本発明の第1は、光触媒が、式（1）で表されるSi-H基含有化合物で変性処理されてなる変性光触媒、及び該変性光触媒と樹脂とからなる光触媒組成物である。

【0008】

【化4】



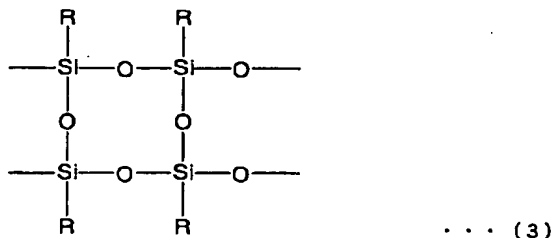
【0009】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6～20のアリール基から選ばれた1種もしくは2種以上からなる炭化水素基を表す。また、 a は0以上の整数であり、 $0 \leq a \leq 1000$ である。)

(式中、 R^4 はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6～20のアリール基から選ばれた1種もしくは2種以上からなる炭化水素基を表す。また、 a は0以上の整数であり、 $0 \leq a \leq 1000$ である。)

【0010】発明の第2は、光触媒が、数平均粒子径200nm以下の光触媒ゾルであることを特徴とする発明の第1の変性光触媒である。発明の第3は、光触媒が、酸化チタンであることを特徴とする発明の第1または第2の変性光触媒である。発明の第4は、発明の第1～第3のいずれかの変性光触媒と樹脂とからなる光触媒組成物である。発明の第5は、樹脂がシリコン系樹脂であることを特徴とする発明の第4の光触媒組成物である。発明の第6は、シリコン系樹脂が、一般式(3)で表されるラダー構造を含むことを特徴とする発明の第5の光触媒組成物である。

【0011】

【化5】



【0012】(R は、それぞれ独立に水素原子あるいは炭素数1～20の一価の有機基を表す。)

【0013】発明の第7は、シリコン系樹脂が、平均組成式(4)で表されるフェニルシリコン化合物を含むことを特徴とする発明の第5または第6の光触媒組成物である。

$$\text{R}^p \cdot \text{X}_p \cdot \text{SiO}_{(4-p-r)/2} \quad (4)$$

(式中、 R^p はフェニル基を表し、 X は、水素原子、水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を表し、 $0 < p < 4$ 、 $0 < r < 4$ 、及び $0 < (p+r) < 4$ である。)

【0014】発明の第8は、シリコン系樹脂が、平均組

* 鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、炭素数が1～30個のアルケニル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、置換されていないか或いは炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6～20のアリール基、もしくは式(2)で表されるシロキシ基である。

$$\text{---O---(R}^4\text{R}^4\text{SiO)}_a\text{---Si---R}^4\text{R}^4\text{---} \quad \dots (2)$$

成式(5)で表されるアルキルシリコン化合物を含むことを特徴とする発明の第5～第7のいずれかの光触媒組成物である。

$$\text{R}^q \cdot \text{X}_q \cdot \text{SiO}_{(4-q-s)/2} \quad (5)$$

(式中、 R^q は直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基を表し、 X は、水素原子、水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を表し、 $0 < q < 4$ 、 $0 < s < 4$ 、及び $0 < (q+s) < 4$ である。)

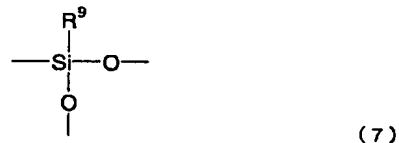
【0015】発明の第9は、シリコン系樹脂が、平均組成式(4)で表されるフェニルシリコン化合物と平均組成式(5)で表されるアルキルシリコン化合物を混合物として含むことを特徴とする発明の第8の光触媒組成物である。

【0016】発明の第10は、平均組成式(5)で表されるアルキルシリコン化合物が、式(6)で表されるモノオキシジオルガノシラン単位と式(7)で表されるジオキシオルガノシラン単位の両方を有する構造であることを特徴とする発明の第7～第9のいずれかの光触媒組成物である。

$$\text{---(R}^q\text{R}^q\text{SiO)}\text{---} \quad (6)$$

【0017】

【化6】



【0018】(式中、 R^q は直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基を表す。)

【0019】発明の第11は、発明の第4～第10のいずれかの光触媒組成物であって、自己傾斜性を有することを特徴とする光触媒組成物である。発明の第12は、発明の第4～第11のいずれかの光触媒組成物であって、該光触媒組成物が基材上に塗布成膜されると、変性光触媒が外気と接する皮膜表面側に向かって多くなるような膜厚方向に濃度勾配を有した傾斜組成皮膜を自律的に形成することを特徴とする光触媒組成物である。発明の第13は、発明の第4～第11のいずれかの光触媒組成物であって、該光触媒組成物から成形体を形成する

際、その形成過程において変性光触媒が成形体の内部から表面側に向かって多くなるような濃度勾配を有する構造を自律的に形成することを特徴とする光触媒組成物である。発明の第14は、発明の第4～第12のいずれかの光触媒組成物を含む皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体である。

【0020】発明の第15は、発明の第12の光触媒組成物を含む皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体であって、該皮膜が変性光触媒の膜厚方向の分布について異方性を有することを特徴とする機能性複合体である。発明の第16は、発明の第4～第11、第13のいずれかの光触媒組成物から形成された成形体である。発明の第17は、発明の第13の光触媒組成物から形成された成形体であって、変性光触媒の内部から表面への分布について異方性を有することを特徴とする成形体である。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において変性光触媒に使用できる光触媒とは、その結晶の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）が生じて、伝導電子と正孔を生成しうる物質をいい、例えば TiO_2 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 CdS 、 GaP 、 InP 、 GaAs 、 BaTiO_3 、 BaTiO_4 、 BaTi_2O_9 、 K_2NbO_5 、 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Ta_2O_5 、 $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 WO_3 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 BiVO_4 、 NiO 、 Cu_2O 、 SiC 、 MoS_2 、 InPb 、 RuO_2 、 CeO_2 等、さらには Ti 、 Nb 、 Ta 、 V から選ばれた少なくとも1種の元素を有する層状酸化物（特開昭62-74452号公報、特開平2-172535号公報、特開平7-24329号公報、特開平8-89799号公報、特開平8-89800号公報、特開平8-89804号公報、特開平8-198061号公報、特開平9-248465号公報、特開平10-99694号公報、特開平10-244165号公報等）を挙げることができる。また、これらの光触媒に Pt 、 Rh 、 Ru 、 Nb 、 Cu 、 Sn 、 Ni 、 Fe などの金属及び／又は金属の酸化物を添加あるいは固定化したものや、多孔質リン酸カルシウム等で被覆された光触媒（特開平11-267519号公報）等も使用することもできる。

【0022】上記光触媒の結晶粒子径（1次粒子径）は1～200nm、好ましくは1～50nmの光触媒が好適に選択される。これらの光触媒の中で TiO_2 （酸化チタン）は無害であり、化学的安定性にも優れるため好ましい。酸化チタンとしては、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトのいずれも使用できる。また、窒素ドーパド酸化チタンや酸素欠陥型の酸化チタンの如き、可視光応答型酸化チタン光触媒も好適に使用することができる。

【0023】一般に微細な粒子からなる粉体は、複数の粒子が強力に凝集した二次粒子を形成するため、無駄にする表面特性が多い上、一つ一つの一次粒子にまで分散させるのは非常に困難である。これに対して、光触媒ゾルの場合、光触媒粒子は溶解せずに一次粒子に近い形で存在しているため表面特性を有効に利用でき、それから生成する変性光触媒は分散安定性、成膜性等に優れるばかりか、種々の機能を有効に発現するので好ましく使用することができる。ここで、光触媒ゾルとは、光触媒粒子が水及び／又は有機溶媒中に固形分0.01～70重量%、好ましくは0.1～50重量%で分散されたものである。

【0024】本発明に使用される光触媒としては、一次粒子と二次粒子との混合物の数平均分散粒子径が200nm以下の光触媒が変性後の光触媒の表面特性を有効に利用するために好ましい。特に数平均分散粒子径が100nm以下の光触媒を使用した場合、生成する変性光触媒からは透明性に優れた被膜を得ることができるため非常に好ましい。より好ましくは80nm以下3nm以上、さらに好ましくは50nm以下3nm以上の光触媒が好適に選択される。これらの光触媒は、光触媒ゾルであることが好ましい。

【0025】該光触媒ゾルとして酸化チタンのゾルを例にとると、例えば実質的に水を分散媒とし、その中に酸化チタン粒子が解膠された酸化チタンヒドロゾル等を挙げることができる。（ここで、実質的に水を分散媒とするとは、分散媒中に水が80%程度以上含有されていることを意味する。）かかるゾルの調整は公知であり、容易に製造できる（特開昭63-17221号公報、特開平7-819号公報、特開平9-165218号公報、特開平11-43327号公報等）。例えば、硫酸チタンや四塩化チタンの水溶液を加熱加水分解して生成したメタチタン酸をアンモニア水で中和し、析出した含水酸化チタンを濾別、洗浄、脱水させると酸化チタン粒子の凝集物が得られる。この凝集物を、硝酸、塩酸、又はアンモニア等の作用の下に解膠させ水熱処理等を行うことにより酸化チタンヒドロゾルが得られる。また、酸化チタンヒドロゾルとしては、酸化チタン粒子を酸やアルカリの作用の下で解膠させたものや、酸やアルカリを使用せず必要に応じ分散安定剤を使用し、強力なせん断力の下で水中に分散させたゾルも用い得る。さらに、pHが中性付近の水溶液中においても分散安定性に優れる、粒子表面がヘルオキシソ基で修飾されたアナターゼ型酸化チタンゾルも特開平10-67516号公報で提案された方法によって容易に得ることができる。

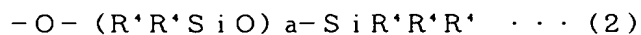
【0026】上述した酸化チタンヒドロゾルはチタニアゾルとして市販されている。（例えば、商品名「STS-02」／石原産業（株）／日本、商品名「TO-240」／田中転写（株）／日本等）

上記酸化チタンヒドロゾル中の固形分は50重量%以

下、好ましくは30重量%以下である。さらに好ましくは30重量%以下0.1重量%以上である。このようなヒドロゾルの粘度(20℃)は比較的low、例えば、2000cps~0.5cps程度の範囲にあればよい。好ましくは1000cps~1cps、さらに好ましくは500cps~1cpsである。

【0027】また、例えば酸化セリウムゾル(特開平8-59235号公報)やTi、Nb、Ta、Vから選ばれた少なくとも1種の元素を有する層状酸化物のゾル(特開平9-25123号公報、特開平9-67124号公報、特開平9-227122号公報、特開平9-227123号公報、特開平10-259023号公報等)等、様々な光触媒ゾルの製造方法についても酸化チタンゾルと同様に開示されている。

【0028】また、実質的に有機溶媒を分散媒とし、その中に光触媒粒子が分散された光触媒オルガノゾルは、例えば上記光触媒ヒドロゾルをポリエチレングリコール類の如き相間移動活性を有する化合物(異なる第1の相と第2相との界面に第3の相を形成し、第1の相、第2の相、第3の相を相互に溶解及び/又は可溶化する化合物)で処理し有機溶媒で希釈したり(特開平10-167727号公報)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の陰イオン界面活性剤で水に不溶性の有機溶剤中に分散移行させてゾルを調整する方法(特開昭58-29863号公報)やブチルセロソルブ等の水より高沸点のアルコール類を上記光触媒ヒドロゾルに添加した後、*



(式中、R'はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1~20のアルキル基又は炭素数1~20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6~20のアリール基から選ばれた1種もしくは2種以上からなる炭化水素基を表す。また、aは0以上の整数であり、 $0 \leq a \leq 1000$ である。))

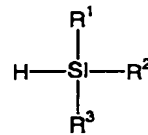
【0032】本発明において、光触媒の上記式(1)で表されるSi-H基含有化合物による変性処理は、水及び/又は有機溶媒の存在、あるいは非存在下において、光触媒(A)と該Si-H基含有化合物(B)を固形分重量比(A)/(B)=1/99~99.9/0.1、好ましくは(A)/(B)=10/90~99/1の割合で0~150℃にて混合することにより実施できる。この変性の操作により混合液からは水素ガスが発生すると共に、光触媒として光触媒ゾルを用いた場合、その平均分散粒子径の増加が観察される。また、例えば光触媒として酸化チタンを用いた場合、上記変性の操作により、Ti-OH基の減少がIRスペクトルにおける3630~3640cm⁻¹の吸収の減少として観測される。これらのことより本発明の変性光触媒は、上記式(1)で表されるSi-H基含有化合物と光触媒との単

*水を(減圧)蒸留等によって除去する方法等により得ることができる。また、実質的に有機溶媒を分散媒とし、その中に酸化チタン粒子が分散された酸化チタンオルガノゾルは市販されている(例えば商品名「TKS-251」/テイカ(株))。ここで、実質的に有機溶媒を分散媒とするとは、分散媒中に有機溶媒が80%程度以上含有されていることを意味する。

【0029】本発明の変性光触媒は、前述した光触媒を下式(1)で表されるSi-H基含有化合物で変性処理することによって得られる。

【0030】

【化7】



【0031】(式中、R¹、R²、R³はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基、炭素数が1~30個のアルケニル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、置換されていないか或いは炭素数1~20のアルキル基又は炭素数1~20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6~20のアリール基、もしくは式(2)で表されるシロキシ基である。

なる混合物ではなく、両者の間には、化学結合等の何らかの相互作用が生じていることが予測できる。実際、この様にして得られた変性光触媒は、有機溶媒に対する分散安定性や化学的安定性、耐久性等等において非常に優れたものとなっている。

【0033】ここで上記変性処理を行う場合、使用できる有機溶媒としては、例えばトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、エチレングリコール、ブチルセロソルブ、イソプロパノール、n-ブタノール、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等やこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

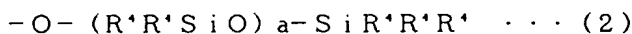
【0034】本発明の変性光触媒を得るのに用いる上記式(1)で表されるSi-H基含有化合物の構造の特徴として以下の2つを挙げることができる。

(a) 1分子中にSi-H基を1つだけ有する構造を有する。

(b) 易加水分解性の基(アルコキシシリル基、ハロゲン化シリル基等)を有さない。

我々は、このような構造を有するSi-H基含有化合物で変性処理されてなる変性光触媒と後述する樹脂とからなる光触媒組成物は貯蔵安定性に優れるとともに、該光触媒組成物から形成される皮膜は、光照射による水の濡れ性(親水性、疎水性)の制御能や光触媒活性が非常に大きくなることを見いだした。

【0035】本発明において、上記式(1)で表されるSi-H基含有化合物の具体例としては、例えばビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)エチルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)n-プロピルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)i-プロピルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)n-ブチルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)n-ヘキシルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)シクロヘキシルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)フェニルシラン、ビス(トリエチルシロキシ)メチルシラン、ビス(トリエチルシロキシ)エチルシラン、トリス(トリメチルシロキシ)シラン、トリス(トリエチルシロキシ)シラン、ペンタメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 3, 3, 5, 5, 6, 6-ノナメチルテトラシロキサン、トリメチルシラン、エチルジメチルシラン、メチルジエチルシラン、トリエチルシラン、フェニルジメチルシラン、ジフェニルメチルシラン、シクロヘキシルジメチルシラン、t-ブチルジメチルシラン、ジ-t-ブチルメチルシラン、n-オクタデシルジメチルシラン、トリ-n-プロピルシラン、トリ-i-プロピルシラン、*



(式中、R*はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1~20のアルキル基又は炭素数1~20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6~20のアリール基から選ばれた1種もしくは2種以上からなる炭化水素基を表す。また、aは0以上の整数であり、 $0 \leq a \leq 1000$ である。))

【0039】また、本発明の変性光触媒の好ましい形態は、変性光触媒の一次粒子と二次粒子との混合物の数平均分散粒子径が200nm以下、さらに好ましくは100nm以下である。また、ゾルの状態であることが好ましい。特に数平均分散粒子径が100nm以下の変性光触媒ゾルは、後述する樹脂とからなる光触媒組成物からは、透明性に優れた、光触媒活性が非常に大きい皮膜を得ることができるため非常に好ましい。このような変性光触媒ゾルは、上記式(1)で表されるSi-H基含有化合物で変性処理をする光触媒として前述した光触媒ゾルを用いることにより得ることができる。

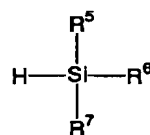
【0040】本発明において、光触媒の上記式(1)で

* トリ-i-ブチルシラン、トリ-n-ヘキシルシラン、トリフェニルシラン、アリルジメチルシラン、1-アリル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、クロロメチルジメチルシラン、7-オクテニルジメチルシラン等を挙げることができる。

【0036】本発明に用いる上記Si-H基含有化合物としては、光触媒の変性処理時におけるSi-H基の反応性(脱水素縮合反応)の良さから、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、トリス(トリメチルシロキシ)シラン、ペンタメチルジシロキサン等の分子中にシロキシ基を有する下式(8)で表されるものが好ましい。

【0037】

【化8】



... (8)

【0038】(式中R⁵、R⁶、R⁷はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基、炭素数が1~30個のアルケニル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、置換されていないか或いは炭素数1~20のアルキル基又は炭素数1~20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6~20のアリール基、もしくは式(2)で表されるシロキシ基であり、かつR⁵、R⁶、R⁷の中、少なくとも1つは式(2)で表されるシロキシ基である。

表されるSi-H基含有化合物による変性処理は、Si-H基に対する脱水素縮合触媒が光触媒に固定された状態において0~100℃で実施することもできる。この場合、あらかじめ光還元法等の方法で脱水素縮合触媒を光触媒に固定し、上記式(1)で表されるSi-H基含有化合物で変性処理しても良いし、脱水素縮合触媒の存在下に上記平均組成式(1)で表されるSi-H基含有化合物で光触媒を変性処理しても良い。後者の場合、脱水素縮合触媒は物理吸着や光還元によって光触媒に固定されながら上記式(1)で表されるSi-H基含有化合物で変性されることになる。

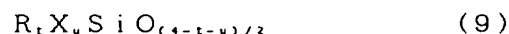
【0041】ここでSi-H基に対する脱水素縮合触媒とは、Si-H基と光触媒表面に存在する水酸基(酸化チタンの場合はTi-OH基)やチオール基、アミノ基、カルボキシ基等の活性水素基、さらには水等との脱水素縮合反応を加速する物質を意味し、該脱水素縮合触媒を光触媒に固定化することにより温和な条件で選択的に光触媒表面を変性することが可能となる。

【0042】該脱水素縮合触媒としては、例えば白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オ

スミウム、イリジウム、白金の単体及びその化合物や、銀、鉄、銅、コバルト、ニッケル、錫等の単体及びその化合物が挙げられる。これらの中で白金族触媒が好ましく、白金の単体及びその化合物が特に好ましい。本発明の変性光触媒は、樹脂とからなる光触媒組成物として使用することができる。この際、光触媒組成物における変性光触媒(C)と樹脂(D)の固形分重量比は、(C)/(D)=0.1/99.9~99/1、好ましくは(C)/(D)=1/99~90/10である。

【0043】本発明の光触媒組成物に使用できる樹脂としては、全ての合成樹脂及び天然樹脂が使用可能である。また、その形態については、ペレットであっても溶媒に溶解あるいは分散した形態であっても良く、特に制限はないが、コーティング用としての樹脂塗料の形態が最も好ましい。本発明に使用できる樹脂塗料としては特に制限はなく、公知のものを用いることができる。樹脂塗料の例としては、油性塗料、ラッカー、溶剤系合成樹脂塗料(アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、シリコン樹脂系、フッ素樹脂系、シリコン-アクリル樹脂系、アルキド樹脂系、アミノアルキド樹脂系、ビニル樹脂系、不飽和ポリエステル樹脂系、塩化ゴム系等)、水系合成樹脂塗料(エマルジョン系、水性樹脂系等)、無溶剤合成樹脂塗料(粉体塗料等)、無機質塗料、電気絶縁塗料等を挙げることができる。これらの樹脂塗料の中で、光触媒に対し難分解性であるシリコン系樹脂やフッ素系樹脂、さらにはシリコン系樹脂とフッ素系樹脂の併用系の樹脂塗料が好ましく用いられる。

【0044】上記シリコン系樹脂としては、例えば下記平均組成式(9)で示されるシリコン化合物や、該平均組成式(9)で示されるシリコン化合物とシリカ(コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ等)の混合物、さらには該平均組成式(5)で示されるシリコン化合物及び/又はシリカ(コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ等)1~90重量%含有する樹脂(例えばアクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ウレタン-シリコン樹脂)等を挙げることができる。

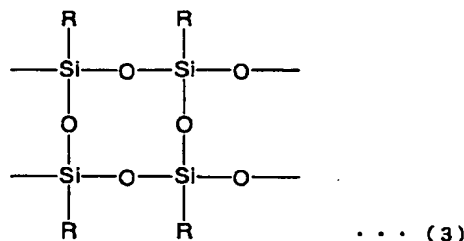


(式中、Rは炭素数1~30である一価の有機基の1種もしくは2種以上からなる官能基を表す。Xは、水素原子、水酸基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1~20のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも一つの反応性基を表す。0≤t<4、0≤u<4であり、0<(t+u)≤4である。)

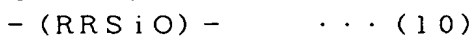
【0045】上記平均組成式(9)で示されるシリコン化合物としては、例えば一般式(3)、(10)、(11)及び(12)で表されるシリコン結合の少なくとも1種の構造を含むシリコン化合物を挙げることができる。

【0046】

【化9】



【0047】



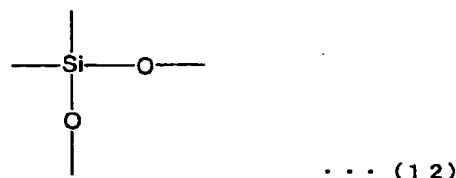
【0048】

【化10】



【0049】

【化11】



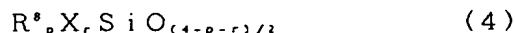
【0050】(式中、Rはそれぞれ独立に炭素数1~30の一価の有機基を表す。)

【0051】上述した構造を含むシリコン化合物は、例えば一般式 $RSiX_3$ 、(式中、Rは炭素数1~30の一価の有機基を表す。Xは、水素原子、水酸基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1~20のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも一つの反応性基を表す。以下同様。)で表される3官能シラン誘導体及び/又は一般式 R_2SiX_2 で表される2官能シラン誘導体及び/又は一般式 SiX_4 で表される4官能シラン誘導体を部分的に加水分解・縮重合させ、必要により一般式 R_3SiX で表される1官能シラン誘導体及び/又はアルコール類によって末端停止させることにより調製できる。この様にして得られるシラン誘導体モノマーの部分縮合物のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは200~100,000、さらに好ましくは400~50,000である。

【0052】これらの中で、上記平均組成式(9)で示されるシリコン化合物として上記一般式(3)で表されるラダー構造を10モル%以上、好ましくは40モル%以上含むものを選択すると、本発明の光触媒組成物から形成される塗膜は、硬度、耐熱性、耐候性、耐汚染性、耐薬品性等の点で非常に優れたものとなるため好まし

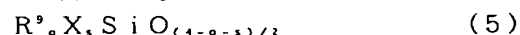
い。

【0053】また、上記平均組成式(9)で示されるシリコン化合物として、Ph-Si結合(Ph:フェニル基)をR-Si結合(R:炭素数1~30の一価の有機基)全体に対し10モル%以上有するフェニルシリコン化合物を選択すると、該フェニルシリコン化合物と本発明の変性光触媒からなる光触媒組成物から形成される皮膜は、光照射による親水化能力が非常に大きくなるため非常に好ましい。また、該親水化能力や有機樹脂に対する密着性は、上記R-Si結合全体に対するPh-Si結合の割合が増えるに従い増大する。よって、本発明の光触媒組成物に使用するフェニルシリコン化合物として



(式中、R^qはフェニル基を表し、Xは、水素原子、水酸基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1~20のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を表し、0<p<4、0<r<4、及び0<(p+r)<4である。)

【0054】また、上記平均組成式(9)で示されるシリコン化合物として、上述したフェニルシリコン化合物(E)と下記平均組成式(5)で表されるアルキルシリコン化合物(F)とを、固形分重量比(E)/(F)=5/95~95/5、好ましくは(E)/(F)=30/70~90/10で混合したものを用いると、本発明の光触媒組成物から形成される塗膜は、成膜性、硬度、耐熱性、耐汚染性、耐薬品性等の点で優れたものとなるため好ましい。



(式中、R^qは直鎖状または分岐状の炭素数1~30のアルキル基を表し、Xは、水素原子、水酸基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1~20のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を表し、0<q<4、0<s<4、及び0<(q+s)<4である。)

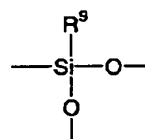
【0055】さらに、上述したフェニルシリコン化合物(E)に混合するアルキルシリコン化合物(F)として、式(6)で表されるモノオキシジオルガノシラン単位(G)と式(7)で表されるジオキシオルガノシラン単位(H)をモル比(G)/(H)=80/20~5/95の割合で有する構造のものを用いると、本発明の光触媒組成物から形成される塗膜は、耐候性が非常に優れたものとなるため非常に好ましい。

【0056】



【0057】

【化12】



(7)

【0058】(式中、R^sは直鎖状または分岐状の炭素数1~30のアルキル基を表す。)

【0059】本発明の光触媒組成物に使用できる前述したシリコン系樹脂は、溶剤に溶けたタイプ、分散タイプ、粉体タイプのいずれであっても良く、また架橋剤、触媒等の添加剤が含まれていても良い。また、本発明の光触媒組成物に使用できるフッ素系樹脂としては、例えばPTFEやポリフッ化ビニリデン、さらにはフッ素含有量1~80重量%のアクリル-フッ素樹脂、エポキシ-フッ素樹脂、ウレタン-フッ素樹脂やフルオロオレフィンと炭素-炭素不飽和化合物(ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリル化合物、(メタ)アクリル酸エステル類等)との共重合体等が挙げられる。これらのフッ素系樹脂は、溶剤に溶けたタイプ、分散タイプ、粉体タイプのいずれであっても良く、また架橋剤、触媒等の添加剤が含まれていても良い。

【0060】また、本発明の光触媒組成物には、必要により通常塗料等に添加配合される成分、例えば顔料、充填剤、分散剤、光安定剤、湿潤剤、増粘剤、レオロジーコントロール剤、消泡剤、可塑剤、成膜助剤、防錆剤、染料、防腐剤等がそれぞれの目的に応じて選択、組み合わせることで配合することができる。

【0061】本発明の変性光触媒は、光触媒粒子表面が表面エネルギーの非常に小さい構造を有するSi-H基含有化合物で変性処理されているため、該変性光触媒と樹脂とからなる本発明の光触媒組成物は、変性光触媒の分布について自己傾斜性を有することが可能となる。ここで自己傾斜性とは、光触媒組成物から皮膜や成形体を形成する際、その形成過程において変性光触媒が皮膜や成形体が接する界面の性状(特に親水/疎水性)に対応して、変性光触媒の濃度勾配を有する構造を自律的に形成することを意味する。この場合、接した面に性状(親水/疎水性)の差があれば、その差に対応して濃度勾配が生じ、また、当該皮膜や成形体の内部と該界面の間で濃度勾配が生じる。

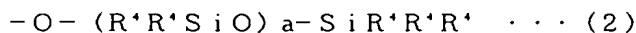
【0062】例えば、上記自己傾斜性の光触媒組成物を基材上に塗布成膜した場合、変性光触媒が基材でない他の界面(例えば外気)と接する皮膜表面側に向かって多くなるような膜厚方向に濃度勾配を有した傾斜組成皮膜を得ることが可能となる。この際、全皮膜中の変性光触媒含有量(濃度)100に対し、他の界面と接する表面側近傍の相対濃度が120以上で光触媒能力や親水化能力の向上効果が認められる。該表面側近傍の相対濃度は好ましくは150以上、より好ましくは200以上であ

ることがよい。また、基材側界面近傍の相対濃度が80以下であると界面劣化防止効果が認められる。該基材側界面近傍の相対濃度は好ましくは50以下、より好ましくは10以下であるといふ。

【0063】本発明の光触媒組成物が自己傾斜性である場合、該光触媒組成物において変性光触媒(C)と樹脂(D)の固形分重量比は、(C)/(D)=0.1/99.9~40/60、さらには(C)/(D)=0.1/99.9~30/70という変性光触媒の含有量が非常に少ない範囲においてさえ、形成される皮膜又は成形体は、光照射による十分な親水化能力(超親水化能力: 20℃における水の接触角が10°以下)や光触媒活性を有する。また、この様に光触媒含有量が少ない皮膜や成形体はバインダーとしての樹脂本来の物性を発現するため、強度や柔軟性(耐屈曲性、耐衝撃性)等に優れたものとなる。

【0064】本発明の光触媒組成物から形成される成形体や、上記光触媒組成物から形成される皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体は、光照射により疎水性あるいは親水性及び/又は光触媒活性、さらには光電変換機能を発現することが可能である。即ち、本発明の別の態様においては、上記光触媒組成物から形成される成形体や、上記光触媒組成物から形成される皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体が提供される。

【0065】本発明において上記光触媒組成物から機能性複合体や成形体を得る方法としては、例えばそれらの形態が塗料の場合は、基材に塗布し、乾燥した後、必要に応じ熱処理等をする事により本発明の機能性複合体を得ることができる。塗布方法としては、例えばスプレー吹き付け法、フローコーティング法、ロールコート法、刷毛塗り法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、スクリーン印刷法、キャスト法、グラビ*



(式中、R¹はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1~20のアルキル基又は炭素数1~20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6~20のアリール基から選ばれた1種もしくは2種以上からなる炭化水素基を表す。また、aは0以上の整数であり、0 ≤ a ≤ 1000である。))

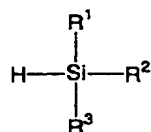
【0069】また、光照射により該変性光触媒の光触媒周辺に存在する、光触媒を上記Si-H基含有化合物(式(1))で変性処理することによって生成する化合物の珪素原子に結合した有機基は、光触媒作用で水酸基に置換されて被膜や構造材料の表面は親水化されるとともに、さらに生成したSi-OH基同士の脱水縮合反応が進むことにより非常に高硬度の皮膜や成形体を得ることができる。さらに、このようにして得られた皮膜を有する機能性複合体や成形体は種々の光触媒活性を示すこ

*ア印刷法、フレキソ印刷法等が挙げられる。また、例えば上記光触媒組成物の形態がペレットの場合は、押出し成形、射出成形、プレス成形等によって本発明の成形体を得ることができる。

【0066】本発明の光触媒組成物から形成される上記の機能性複合体や成形体は、それに含まれる光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射することにより疎水性あるいは親水性及び/又は光触媒活性、さらには光電変換機能を示す。この際、本発明の光触媒組成物から得られる機能性複合体や成形体は、それらに含まれる変性光触媒の光触媒周辺には、光触媒を下式(1)のSi-H基含有化合物で変性処理することによって生成する、光触媒の分解作用で分子骨格が分解されない化合物が存在するため、バインダーあるいは構造材としての樹脂を光触媒作用で劣化することがない。

【0067】

【化13】



... (1)

【0068】(式中、R¹、R²、R³はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基、炭素数が1~30個のアルケニル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、置換されていないか或いは炭素数1~20のアルキル基又は炭素数1~20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6~20のアリール基、もしくは式(2)で表されるシロキシ基である。

とが可能である。

【0070】本発明において、光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光の光源としては、太陽光や室内照明灯等の一般住宅環境下で得られる光の他、ブラックライト、キセノンランプ、水銀灯等の光が利用できる。本発明によって提供される上記成形体又は機能性複合体であって、有機物分解等の光触媒活性を有するものは、抗菌、防汚、防臭、NO_x分解等の様々な機能を発現し、大気、水等の環境浄化等の用途に使用することができる。

【0071】本発明によって提供される上記成形体又は機能性複合体であって、光照射により20℃における水との接触角が60°以下(好ましくは10°以下)となった親水性のもの(親水性の成形体や親水性膜、及び該親水性膜で被覆された基材等)は、鏡やガラスの曇りを防止する防曇技術、さらには建築外装等に対する防汚技術や帯電防止技術等への応用が可能であり、窓ガラス、

鏡、レンズ、ゴーグル、カバー、碍子、建材、建物外装、建物内装、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、各種表示装置、照明装置、住宅設備、食器、台所用品、家庭用電気製品、磁気光記録メディアや光記録メディア等の用途に使用することができる。

【0072】本発明によって提供される上記成形体又は機能性複合体であって、光照射により20℃における水との接触角が70°以上（好ましくは90°以上）となった疎水性のもの（疎水性の成形体や疎水性膜、及び該疎水性膜で被覆された基材等）は、防滴性や水切れ性の付与、水系汚れの付着防止や流水洗浄性を利用した防汚技術、さらには着氷雪防止技術等への応用が可能であり、窓ガラス、風防ガラス、鏡、レンズ、ゴーグル、カバー、碍子、建材、建物外装、建物内装、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、各種表示装置、照明装置、住宅設備、食器、台所用品、家庭用電気製品、屋根材、アンテナ、送電線、氷雪滑走具等の用途に使用することができる。

【0073】本発明によって提供される上記成形体又は*

（使用機器） ・装置：東ソー（株）HLC-8020 LC-3A

・カラム：東ソー（株）

TSK gel G-1000 HXL

TSK gel G-2000 HXL

TSK gel G-4000 HXL

・データ処理：島津製作所（株）CR-4A

・キャリアー：テトラヒドロフラン

【0076】[3] 赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトルは、JASCO FT/IR-410で測定した。

【4】²⁹Si核磁気共鳴の測定

²⁹Si核磁気共鳴は、JNM-LA400（日本電子（株）製）で測定した。

【5】塗膜硬度

塗膜の硬度は、JIS-K5400に準じ、鉛筆硬度（塗膜のすり傷）として求めた。紫外線照射後の塗膜硬度の測定は、塗膜に紫外線強度計（トプコン（株）製UVR-2（受光部：UD-36（310～400nm））で測定した紫外線強度が1mW/cm²となるように調整したブラックライト（東芝ライテック（株）製FL20S BLB）の光を3日間照射後、上記方法にて測定することにより実施した。

【0077】[6] 塗膜表面に対する水の接触角

塗膜の表面に脱イオン水の滴を乗せ、20℃で1分間放置した後、接触角計（協和界面科学（株）製CA-X150）を用いて接触角を測定した。塗膜に対する水の接触角が小さいほど、塗膜表面は親水性が高い。

【7】紫外線照射前後の、塗膜表面の親水性（疎水性）の変化

塗膜の表面に、ブラックライト（東芝ライテック（株）製FL20S BLB）の光を3日間照射後、上記

*機能性複合体であって光電変換機能を有するものは、太陽エネルギーの電力変換等の機能を発現することが可能であり、（湿式）太陽電池等に用いる光半導体電極等の用途に使用することができる。また、本発明によって提供される、光照射によって水との濡れ性が変化（疎水性から親水性への変化、あるいは親水性から疎水性への変化）する部材は、オフセット印刷用原版等への応用に対し非常に有用である。

【0074】実施例、参考例及び比較例中に用いられる各種物性の測定方法は、下記の通りである。

【1】粒径分布及び数平均粒子径

粒径分布及び数平均粒子径は、試料中の固形分の含有量が1～20wt%となるよう適宜溶媒を加えて希釈し、湿式粒度分析計（日機装（株）製 マイクロトラックUPA-9230）を使用して測定した。

【0075】[2] 重量平均分子量

ゲルパーミテーションクロマトグラフィーを用いて、ポリスチレン標品検量線より求めた。

【5】の方法にて水の接触角を測定し、照射前のそれと比較した。なおこのとき、光の強度は紫外線強度計（トプコン（株）製 UVR-2（UD-36型受光部：波長310～400nmの光に対応））を用いて測定した紫外線強度が1mW/cm²となるよう調整した。

【0078】[8] 塗膜の光触媒活性

塗膜表面にメチレンブルーの5重量%エタノール溶液を塗布した後、上記ブラックライトの光を5日間照射した。なおこのとき、上記UVR-2型紫外線強度計（受光部として、上記UD-36型受光部を使用）を用いて測定した紫外線強度が1mW/cm²となるよう調整した。その後、光触媒の作用によるメチレンブルーの分解の程度（塗膜表面の退色の程度に基づき、目視で評価）に基づき、光触媒の活性を以下の3段階で評価した。

◎：メチレンブルーが完全に分解。

△：メチレンブルーの青色がわずかに残る。

×：メチレンブルーの分解はほとんど観測されず。

【0079】[9] 塗膜の耐候性（光沢保持率）

塗膜の耐候性はデューパネル光コントロールウェザーメーター（スガ試験器（株）製、DPWL-5R）を使用して曝露試験（照射：60℃4時間、暗黒・湿潤：40℃4時間）を行った。曝露1000時間後の60°～60°鏡面反射率を最終的な光沢値として測定し、これを初期光沢値で割り、この値を光沢保持率として算出し

た。

【0080】[10] 光触媒の傾斜構造の評価
部材における光触媒の傾斜構造の評価は、部材の断面の超薄切片を作成し、TEM観察（日立（株）製、HF2000）により実施した。

【0081】

【参考例1】シリコン系樹脂（1）の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれたジオキサン78gにフェニルトリクロロシラン26.0gを添加した後、室温にて約10分間攪拌した。これに水3.2gとジオキサン12.9gからなる混合液を、反応液を10～15℃に保ちながら約30分かけて滴下した後、さらに10～15℃で約30分攪拌し、続いて反応液を60℃に昇温させ3時間攪拌した。得られた反応液を25～30℃に降温させ、392gのトルエンを約30分かけて滴下した後、再度反応液を60℃に昇温させ2時間攪拌した。

【0082】得られた反応液を10～15℃に降温させ、メタノール19.2gを約30分かけて添加した。その後さらに25～30℃にて約2時間攪拌を続行し、続いて反応液を60℃に昇温させ2時間攪拌した。得られた反応液から60℃で減圧下に溶媒を溜去することにより重量平均分子量3600のラダー骨格を有するシリコン系樹脂（1）を得た。（得られたシリコン系樹脂（1）には、IRスペクトルにおけるラダー骨格の伸縮振動に由来する吸収（1130cm⁻¹及び1037cm⁻¹）が観測された。）

【0083】

【参考例2】シリコン系樹脂（2）の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれたジオキサン235gにメチルトリクロロシラン25.6g、フェニルトリクロロシラン15.5gを添加した後、室温にて約10分間攪拌した。これに水6.6gとジオキサン26.4gからなる混合液を、反応液を10～15℃に保ちながら約30分かけて滴下した後、さらに10～15℃で約30分攪拌し、続いて反応液を60℃に昇温させ3時間攪拌した。得られた反応液を25～30℃に降温させ、235gのトルエンを約30分かけて滴下した後、再度反応液を60℃に昇温させ2時間攪拌した。

【0084】得られた反応液を10～15℃に降温させメタノール42.8gを約30分かけて添加した。その後さらに25～30℃にて約2時間攪拌を続行し、続いて反応液を60℃に昇温させ2時間攪拌した。得られた反応液から60℃で減圧下に溶媒を溜去することにより重量平均分子量が3100で、ラダー骨格を有するシリコン系樹脂（2）を得た。（得られたシリコン系樹脂（2）には、IRスペクトルにおけるラダー骨格の伸縮振動に由来する吸収（1134cm⁻¹及び1044cm⁻¹）が観測された。）

【0085】

【参考例3】シリコン系樹脂（3）の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれたジオキサン470gにメチルトリクロロシラン25.8gを添加した後、室温にて約10分間攪拌した。これに水4.7gとジオキサン18.7gからなる混合液を、反応液を10～15℃に保ちながら約30分かけて滴下した後、さらに10～15℃で約30分攪拌し、続いて反応液の温度を60℃に昇温させ3時間攪拌した。得られた反応液を10～15℃に降温させメタノール30.2gを約30分かけて添加した。続いて25～30℃にて約2時間攪拌を続行し、その後さらに反応液の温度を60℃に昇温させ3時間攪拌した。得られた反応液から約60℃で減圧下に溶媒を溜去することにより重量平均分子量2800のラダー骨格を有するシリコン系樹脂（3）を得た。（得られたシリコン系樹脂（3）には、IRスペクトルにおけるラダー骨格の伸縮振動に由来する吸収（1128cm⁻¹及び1044cm⁻¹）が観測された。）

【0086】

【参考例4】シリコン系樹脂（4）の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれたメタノール300gにメチルトリメトキシシラン136g（1モル）、及びジメチルジメトキシシラン120g（1モル）を添加した後、室温にて約10分間攪拌した。これに氷冷下で、0.05Nの塩酸水溶液12.6g（0.7モル）とメタノール63gからなる混合液を、約40分かけて滴下し、加水分解を行った。滴下終了後、さらに10℃以下で約20分、室温で6時間それぞれ攪拌した。その後、得られた反応液から60℃で減圧下に溶媒を溜去することにより重量平均分子量3600のシリコン系樹脂（4）を得た。得られたシリコン系樹脂（4）の構造を²⁹Si核磁気共鳴によって測定したところ、T構造とD構造を示すシグナルが確認され、その比率はT構造：D構造＝1：1であった。

【0087】

【実施例1】還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれた酸化チタンオルガノゾル（商品名：TKS-251、テイカ（株）製、分散媒：トルエンとイソプロパノールの混合溶媒、TiO₂濃度20重量%、平均結晶子径6nm（カタログ値）のもの）40gにビス（トリメチルシロキシ）メチルシランの20重量%トルエン溶液40gを50℃にて約5分かけて添加し、さらに50℃で12時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な変性酸化チタンオルガノゾル（1）を得た。この時、ビス（トリメチルシロキシ）メチルシランの反応に伴い生成した水素ガス量は23℃において718mlであった。また、得られた変性酸化チタンオルガノゾルをKBr板上にコーティングしIRスペクトルを測定したところ、Ti-OH基の吸収（3630～36

40 cm^{-1})の消失が観測された。

【0088】また、図1、図2にそれぞれ変性処理前の酸化チタンオルガノゾル(商品名:TKS-251、テイカ(株)製)及び変性酸化チタンオルガノゾル(1)の粒径分布を湿式粒度分析計(日機装(株)製 マイクロトラック UPA-9230)を使用して測定した結果を示す。得られた変性酸化チタンオルガノゾル(1)の粒径分布は単一分散(数平均粒子径は25nm)であり、さらに変性処理前の酸化チタンオルガノゾルの単一分散(数平均粒子径は12nm)の粒径分布が完全に消失していることが分かる。

【0089】

【図1】

【0090】

【図2】

【0091】

【実施例2】還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいた酸化チタンオルガノゾル(商品名:TKS-251、テイカ(株)製、分散媒:トルエンとイソプロパノールの混合溶媒、 TiO_2 濃度20重量%、平均結晶子径6nm(カタログ値)のもの)40gにトリス(トリメチルシロキシ)シランの10重量%トルエン溶液40gを50℃にて約5分かけて添加し、さらに50℃で12時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な変性酸化チタンオルガノゾル(2)を得た。この時、トリス(トリメチルシロキシ)シランの反応に伴い生成した水素ガス量は23℃において230mlであった。また、得られた変性酸化チタンオルガノゾルをKBr板上にコーティングしIRスペクトルを測定したところ、 $\text{Ti}-\text{OH}$ 基の吸収($3630\sim 3640\text{ cm}^{-1}$)の消失が観測された。また、得られた変性酸化チタンオルガノゾル(2)の粒径分布は単一分散(数平均粒子径は21nm)であり、さらに変性処理前の酸化チタンオルガノゾルの単一分散(数平均粒子径は12nm)の粒径分布が完全に消失していた。

【0092】

【実施例3】還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいた酸化チタンオルガノゾル(商品名:TKS-251、テイカ(株)製、分散媒:トルエンとイソプロパノールの混合溶媒、 TiO_2 濃度20重量%、平均結晶子径6nm(カタログ値)のもの)40gに1, 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン(20重量%トルエン溶液20g)を50℃にて約5分かけて添加し、さらに50℃で12時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な変性酸化チタンオルガノゾル(3)を得た。この時、1, 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサンの反応に伴い生成した水素ガス量は23℃において104mlであった。また、得られた変性酸化チタンオルガノゾルをKBr板上にコーティングしIRスペクトルを測定したところ、

$\text{Ti}-\text{OH}$ 基の吸収($3630\sim 3640\text{ cm}^{-1}$)の消失が観測された。また、得られた変性酸化チタンオルガノゾル(3)の粒径分布は単一分散(数平均粒子径は18nm)であり、さらに変性処理前の酸化チタンオルガノゾルの単一分散(数平均粒子径は12nm)の粒径分布が完全に消失していた。

【0093】

【実施例4】参考例1で合成したシリコン系樹脂(1)の20重量%トルエン溶液80gに実施例1で調整した変性酸化チタンオルガノゾル(1)20gを室温で攪拌下において添加した後、ブチルセロソルブを攪拌下に33g添加することにより光触媒組成物(1)を得た。得られた光触媒組成物(1)をガラス板上に膜厚が2μmとなるようにスプレー塗布した後、室温で1週間乾燥し、透明で平滑な光触媒塗膜を有するガラス板を得た。得られた光触媒塗膜を有するガラス板の鉛筆硬度はHであり、水との接触角は111°であった。また、得られた光触媒塗膜を有するガラス板の紫外線(ブラックライト)照射後の鉛筆硬度は5H以上であり、水の接触角は0°であった。さらに光触媒活性評価の結果も非常に良好(◎)であった。

【0094】

【実施例5】参考例2で合成したシリコン系樹脂(2)の20重量%トルエン溶液80gに実施例1で調整した変性酸化チタンオルガノゾル(1)20gを室温にて攪拌下において添加した後、ブチルセロソルブを攪拌下に33g添加し、さらに硬化触媒(DX175/信越化学(株)製)1gを攪拌下に添加して光触媒組成物(2)を得た。得られた光触媒組成物(2)をガラス板上に膜厚が2μmとなるようにスプレー塗布した後、室温で1週間乾燥し、透明で平滑な光触媒塗膜を有するガラス板を得た。

【0095】得られた光触媒塗膜を有するガラス板の鉛筆硬度は2Hであり、水との接触角は105°であった。また、得られた光触媒塗膜を有するガラス板の紫外線(ブラックライト)照射後の鉛筆硬度は5H以上であり、水の接触角は0°であった。さらに光触媒活性評価の結果も非常に良好(◎)であった。

【0096】

【実施例6】参考例3で合成したシリコン系樹脂(3)の20重量%トルエン溶液70gに実施例2で調整した変性酸化チタンオルガノゾル(2)30gを室温にて攪拌下において添加した後、ブチルセロソルブを攪拌下に33g添加し、さらに硬化触媒(DX175/信越化学(株)製)1gを攪拌下に添加して光触媒組成物(3)を得た。

【0097】得られた光触媒組成物(3)をガラス板上に膜厚が2μmとなるようにスプレー塗布した後、室温で1時間乾燥し、140℃で30分加熱する事により、透明で平滑な光触媒塗膜を有するガラス板を得た。得ら

れた光触媒塗膜を有するガラス板の鉛筆硬度は4 Hであり、水との接触角は109°であった。また、得られた光触媒塗膜を有するガラス板の紫外線（ブラックライト）照射後の鉛筆硬度は5 H以上であり、水の接触角は0°であった。さらに光触媒活性評価の結果も非常に良好（◎）であった。

【0098】

【実施例7】参考例1で合成したシリコン系樹脂（1）の20重量%トルエン溶液85 gに実施例3で調整した変性酸化チタンオルガノゾル（3）15 gを室温で攪拌下において添加した後、ブチルセロソルブを攪拌下に33 g添加することにより光触媒組成物（4）を得た。得られた光触媒組成物（4）をガラス板上に膜厚が2 μmとなるようにスプレー塗布した後、室温で1週間乾燥し、透明で平滑な光触媒塗膜を有するガラス板を得た。

【0099】得られた光触媒塗膜を有するガラス板の鉛筆硬度はFであり、水との接触角は111°であった。また、得られた光触媒塗膜を有するガラス板の紫外線（ブラックライト）照射後の鉛筆硬度は5 H以上であり、水の接触角は0°であった。さらに光触媒活性評価の結果も非常に良好（◎）であった。

【0100】

【実施例8】参考例1で合成したシリコン系樹脂（1）の20重量%トルエン溶液92.5 gに実施例2で調整した変性酸化チタンオルガノゾル（2）7.5 gを室温で攪拌下において添加した後、ブチルセロソルブを攪拌下に33 g添加し、さらに硬化触媒（DX175/信越化学（株）製）1 gを攪拌下に添加して光触媒組成物（5）を得た。

【0101】得られた光触媒組成物（5）をガラス板上に膜厚が2 μmとなるようにスプレー塗布した後、室温で1時間乾燥し、140℃で30分加熱する事により、透明で平滑な光触媒塗膜を有するガラス板を得た。得られた光触媒塗膜を有するガラス板の鉛筆硬度は3 Hであり、水との接触角は106°であった。また、得られた光触媒塗膜を有するガラス板の紫外線（ブラックライト）照射後の鉛筆硬度は5 H以上であり、水の接触角は4°であった。さらに光触媒活性評価の結果も非常に良好（◎）であった。

【0102】

【実施例9】参考例1で合成したシリコン系樹脂（1）6 gと参考例4で合成したシリコン系樹脂（4）3 gを混合したものに、トルエン14.7 g、イソプロパノール29.8 g、ブチルセロソルブ15.1 gを添加し、室温で攪拌する事によりシリコン系樹脂（1）とシリコン系樹脂（4）の混合物溶液を得た。得られたシリコン系樹脂の混合物溶液に実施例1で調整した変性酸化チタンオルガノゾル（1）20 gを室温にて攪拌下において添加し、さらに硬化触媒（ジラウリル酸ジブチル）0.5 gを攪拌下に添加して光触媒組成物（6）を得た。

【0103】50 mm×60 mmに裁断した厚さ1 mmのアルミ板（JIS, H, 4000（A1050P））にアクリルウレタン樹脂塗料（日本ペイント社製、マイティラック白、2液混合型）をスプレー塗布し、室温にて3日間乾燥した。得られたアクリルウレタン塗装を行ったアルミ板上に上記光触媒組成物（6）を膜厚が2 μmとなるようにスプレー塗布した後、室温で1時間乾燥し、150℃で30分加熱する事により、光触媒塗膜を有する試験板を得た。得られた光触媒塗膜の鉛筆硬度はHであり、水との接触角は105°であった。

【0104】また、得られた光触媒塗膜を有する試験板の紫外線（ブラックライト）照射後の鉛筆硬度は5 H以上であり、水の接触角は0°であった。さらに光触媒活性評価の結果も非常に良好（◎）であった。さらに、デューパネル光コントロールウェザーメーターによる曝露試験（1000時間後）による光沢保持率は98%であり、非常に良好な耐候性を示した。

【0105】

【実施例10】実施例9で得られた光触媒組成物（6）をOHPフィルム上に膜厚が4 μmとなるようにスプレー塗布した後、室温で2日間乾燥し、続いて50℃にて3日間加熱することにより平滑な光触媒塗膜を有するOHPフィルムを得た。得られた光触媒塗膜を有するOHPフィルム断面における酸化チタンの分布をTEM観察により実施したところ、基材のOHPフィルムと光触媒塗膜との界面には酸化チタンは存在せず、光触媒塗膜表面は全て酸化チタンで覆われていることが観察された。

【0106】

【比較例1】変性酸化チタンオルガノゾル（1）20 gの代わりに変性処理をしていない酸化チタンオルガノゾル（商品名：TKS-251、テイカ（株）製）20 gを用いた以外は、実施例5と同様の操作を行い透明で平滑な光触媒塗膜（酸化チタン含量は実施例5の2倍）を有するガラス板を得た。得られた光触媒塗膜を有するガラス板の鉛筆硬度は2 Hであり、水との接触角は86°であった。得られた光触媒塗膜を有するガラス板に紫外線（ブラックライト）を照射したが、水の接触角は変化せず（86°）、鉛筆硬度は3 Hであった。さらに光触媒活性評価も悪い結果（×）であった。

【0107】

【比較例2】参考例2で合成したシリコン系樹脂（2）の20重量%トルエン溶液50 gに変性処理をしていない酸化チタンオルガノゾル（商品名：TKS-251、テイカ（株）製）50 gを室温にて攪拌下において添加した後、ブチルセロソルブを攪拌下に33 g添加し、さらに硬化触媒（DX175/信越化学（株）製）1 gを攪拌下に添加して光触媒組成物（6）を得た。得られた光触媒組成物（6）をガラス板上に膜厚が2 μmとなるようにスプレー塗布した後、室温で1週間乾燥し、透明で平滑な光触媒塗膜（酸化チタン含量は実施例5の5

倍)を有するガラス板を得た。得られた光触媒塗膜を有するガラス板の鉛筆硬度は3Hであり、水との接触角は83°であった。得られた光触媒塗膜を有するガラス板に紫外線(ブラックライト)を照射したところ、光触媒塗膜には亀裂が入ったため物性評価が不可能であった。

【0108】

【比較例3】変性酸化チタンオルガノゾル(1)20gの代わりに変性処理をしていない酸化チタンオルガノゾル(商品名:TKS-251、テイカ(株)製)10gを用いた以外は、実施例9と同様の操作を行い光触媒塗膜(酸化チタン含量は実施例9と同量)を有する試験板を得た。得られた光触媒塗膜の鉛筆硬度はHであり、水との接触角は97°であった。また、得られた光触媒塗膜を有する試験板の紫外線(ブラックライト)照射後の鉛筆硬度は3Hであり、水の接触角は60°であった。さらに光触媒活性評価は悪い結果(×)であった。さらに、デュバネル光コントロールウェザーメーターによる曝露試験(1000時間後)による光沢保持率は10%以下であり、チョーキング現象が観察された。

【0109】

【比較例4】変性酸化チタンオルガノゾル(1)20gの代わりに変性処理をしていない酸化チタンオルガノゾル(商品名:TKS-251、テイカ(株)製)10gを用いた以外は、実施例9と同様の操作を行い光触媒組成物(7)を得た。得られた光触媒組成物(7)をOH*

*Pフィルム上に膜厚が4μとなるようにスプレー塗布した後、室温で2日間乾燥し、続いて50℃にて3日間加熱することにより平滑な光触媒塗膜を有するOHPフィルムを得た。得られた光触媒塗膜を有するOHPフィルム断面における酸化チタンの分布をTEM観察により実施したところ、基材のOHPフィルムと光触媒塗膜との界面に存在する酸化チタンと光触媒塗膜表面に存在する酸化チタンの量には差がないことが観察された。

【0110】

10 【発明の効果】本発明の変性光触媒を用いた光触媒組成物からは、透明性や耐久性、硬度等に優れ、水の濡れ性(親水性、疎水性)の制御が可能であり、光触媒活性を有するコーティング被膜を穏和な条件で形成することができる。

【図面の簡単な説明】

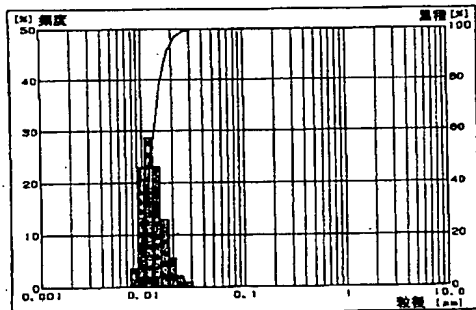
【図1】変性処理前の酸化チタンオルガノゾル(商品名:TKS-251、テイカ(株)製)の粒径分布を湿式粒度分析計(日機装(株)製 マイクロトラック UPA-9230)を使用して測定した結果を示す図である。

20

【図2】実施例1で得られた変性酸化チタンオルガノゾル(1)の粒径分布を湿式粒度分析計(日機装(株)製 マイクロトラック UPA-9230)を使用して測定した結果を示す図である。

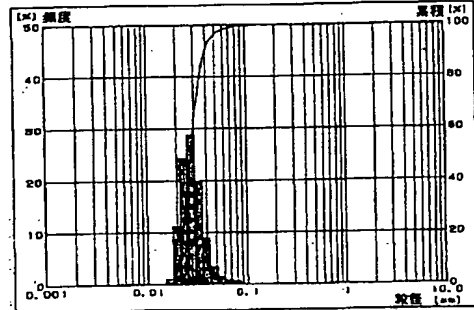
【図1】

変性処理前酸化チタンオルガノゾル
数平均粒子径 = 12 nm



【図2】

変性酸化チタンオルガノゾル(1)
数平均粒子径 = 25 nm



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F1

テーマコード(参考)

C08L 83/04

C08L 83/04

101/00

101/00

C09D 7/12

C09D 7/12

183/04

183/04

201/00

201/00

F ターム(参考) 4F071 AA65 AA67 AA81 AB18 AC16A
AD03 AE22 AF04 AF25 AF57
AH19 BA02 BB02 BC02
4G069 AA02 AA08 BA04A BA04B
BA21A BA22B BA37 BA48A
BB04A BB06A BB09A BB13A
BB15A BC03A BC12A BC13A
BC17A BC18A BC21A BC22A
BC25A BC27A BC31A BC35A
BC36A BC43A BC50A BC54A
BC55A BC56A BC59A BC60A
BC66A BC68A BC70A BD05A
BE32A BE32B CA01 CA10
CA11 CD10 EB18X EB18Y
EB19 EC19 EC29 ED02 ED03
4J002 CP031 DE136 FB096 FB116
FD20 GT00 HA03
4J038 DL031 DL062 EA011 HA216
JC30 JC32 KA04 KA14 KA18
NA01 NA05 NA06 NA07